

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-094094
(43)Date of publication of application : 26.03.1992

(51)Int.Cl.

H05B 33/18
H05B 33/20

(21)Application number : 02-210467

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 10.08.1990

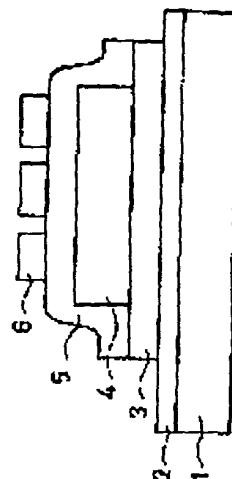
(72)Inventor : TAKAHASHI KOYATA
SHIBUYA KOJI
KONDO AKIO

(54) FILM EL DEVICES

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a multicolor emission EL device which is stable for a long time by using alkaline earth metal sulfide containing each metal which assumes RGB emission or white light emission.

CONSTITUTION: A clear electrode 2 is formed in stripes on a glass substrate 1, and a first insulating layer 3 is formed thereon. Next, an EL emission layer 4 is formed on the first insulating layer 3. The EL emission layer 4 uses MgS, CaS, SrS, or BaS as base materials, in which at least one or more rare earth metals selected from a group made up of La, Ca, Pr, Na, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu and P are contained. A total density of the rare earth metals in the film of the EL emission layer 4 is 0.03-3.0atm.%, and the density of P is 1.3-4 times of the total density of the above rare earth metals. As the EL emission layer contains the above film, it is possible to increase the stability of the EL emission layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

B2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-94094

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月26日

H 05 B 33/18
33/20

8815-3K
8815-3K

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑮ 発明の名称 薄膜EL素子

⑯ 特 願 平2-210467

⑰ 出 願 平2(1990)8月10日

⑱ 発 明 者 高 橋 小 弥 太 神奈川県相模原市相模大野7-37-17
⑱ 発 明 者 渋谷 孝 二 神奈川県座間市南栗原4-3-1
⑱ 発 明 者 近 藤 昭 夫 愛知県江南市東野土手5-10
⑲ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市開成町4560番地

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜EL素子

2. 特許請求の範囲

(1) EL発光層及び該EL発光層に電圧を印加する手段を有してなる薄膜EL素子において、EL発光層が、MgS、CaS、SrS又はBaSを母体とし、該母体中にLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuよりなる群から選択された少なくとも一種以上の希土類金属及びPを含有する薄膜を含み、該薄膜中の上記希土類金属の合計の濃度が0.03~3.0at%、Pの濃度が上記希土類金属の合計の濃度に対して1.3~4.0倍であることを特徴とする薄膜EL素子。

(2) EL発光層が、CaSを母体とし、該母体中にCe及びPを含有する薄膜を含み、該薄膜中のCeの濃度が0.03~0.4at%、Pの濃度が

上記Ceの濃度に対して1.3~4.0倍であることを特徴とする請求項第(1)項に記載の薄膜EL素子。

(3) EL発光層が、SrSを母体とし、該母体中にCe及びPを含有する薄膜を含み、該薄膜中のCeの濃度が0.03~0.4at%、Pの濃度が上記Ceの濃度に対して1.3~4.0倍であることを特徴とする請求項第(1)項に記載の薄膜EL素子。

(4) EL発光層が、SrSを母体とし、該母体中にCe、Eu及びPを含有する薄膜を含み、該薄膜中のCeの濃度が0.04~0.4at%、Euの濃度が0.01~0.03at%、Pの濃度が上記Ceの濃度に対して1.3~4.0倍であることを特徴とする請求項第(1)項に記載の薄膜EL素子。

(5) EL発光層が、SrSを母体とし、該母体中にCe及びPを含有する薄膜とMnを含有するZnS薄膜を積層してなり、上記SrSを母体とする薄膜中のCeの濃度が0.03~0.4at%、

Pの濃度が上記Ceの濃度に対して1.3～4.0倍であり、上記ZnS薄膜中のMn濃度が0.1～1.0atm%であることを特徴とする請求項第(1)項に記載の薄膜EL素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電圧を印加することにより発光を呈するEL（エレクトロルミネッセンス）発光層を有してなる薄膜EL素子に関し、特に多色発光を有する平面ディスプレイに好適な薄膜EL素子に関する。

〔従来の技術〕

薄膜EL素子は、全固体薄型でコントラストの高い高品質の表示ができる等の優れた特徴をもつ。このような薄膜EL素子の有するEL発光層の材料としては一般に黄橙色発光を呈するMnを含有するZnSが知られており、これは既に実用化され、計測機器、各種情報機器への応用が進んでい

る。また、近年より多くの情報を表示するために、多色あるいは、フルカラー表示の可能な薄膜EL素子が望まれ、さかんに研究されている。薄膜EL素子で多色表示をするために、RGB発光を呈するEL発光層が研究されており、その材料としては赤色ではEuを含有するCaS、Smを含有するZnSなどが、緑色ではTbを含有するZnS、Ceを含有するCaSなどが、更に青色ではCeを含有するSrSなどがその対象となっている。また、薄膜EL素子で多色表示をするために、白色発光を呈する薄膜EL素子にカラーフィルターを重ねる方法も提案されており、白色発光を呈するEL発光層の材料としてCe及びEuを含有するSrSあるいはCeを含有するSrS薄膜及びMnを含有するZnS薄膜を積層した材料などが研究されている。

ところで、上述した材料をEL発光層として用いた薄膜EL素子の発光の安定性については従来から様々報告されており、例えばZnS系の材料では、Mnを含有したZnSをEL発光層とした

薄膜EL素子は2万～10万時間の安定性が確認されており、Tbを含有するZnSをEL発光層とした薄膜EL素子は1万時間程度の安定性が報告され実用化の一手手前まできている（昭和63年秋期 第49回応用物理学会学術講演会 講演予稿 p1010）。また、希土類金属を含有したアルカリ土類金属硫化物の材料では、Euを含有したCaSをEL発光層として用いた薄膜EL素子は4kHz駆動で700時間以上発光特性が安定であることが報告されており（昭和61年春期 第33回応用物理学会学術講演会 講演予稿 p619）、この値は通常の周波数（30～60Hz）で駆動する条件では5万時間以上に相当する。

一般的に平面型ディスプレイへ薄膜EL素子を適用する場合、通常の周波数（30～60Hz）で駆動する条件で2万～5万時間の発光特性の安定性が要求され、更に具体的には、発光開始電圧の変化が10ボルト以内、駆動電圧での輝度の劣化が20%以内であることが必要である。しかしながら、ZnS系の材料及びEuを含有したCaS

以外の材料、特に多色表示をするために必要な材料であるEu以外の希土類金属を含有したアルカリ土類金属硫化物の材料をEL発光層として用いた薄膜EL素子は上記条件を満足するものではなく、その安定性に問題があった。例えば、Ceを含有したSrSをEL発光層とした薄膜EL素子の安定性が報告されているが、この薄膜EL素子は輝度、発光開始電圧の安定性に問題があることが指摘されている（SID 89 ダイジェスト p321あるいはスプリングー プロシーディングス イン フィジックス 38巻 エレクトロルミネッセンス 132頁など）。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、Eu以外の希土類金属を含有するアルカリ土類金属硫化物をEL発光層として用いた薄膜EL素子において、長時間の安定性を達成せしめることにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上記課題を解決するために、鋭意検討を行なった結果、希土類金属を含有するアルカリ土類金属硫化物の母体中にPを添加し、更に母体中の希土類金属の濃度及びP濃度を規定した材料をEL発光層として用いることにより、長時間の安定性を示す薄膜EL素子が得られることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、EL発光層及び該EL発光層に電圧を印加する手段を有してなる薄膜EL素子において、EL発光層が、MgS、CaS、SrS又はBaSを母体とし、該母体中にLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuよりなる群から選択された少なくとも一種以上の希土類金属及びPを含有する薄膜を含み、該薄膜中の上記希土類金属の合計の濃度が0.03～3.0at%、Pの濃度が上記希土類金属の合計の濃度に対して1.3～4.0倍であることを特徴とする薄膜EL素子である。本発明の薄膜EL素子はEL発光層に特徴のあるものであり、このEL発光層はMgS、CaS、

SrS又はBaSのアルカリ土類金属硫化物を母体とし、該母体中に希土類金属及びPを含有する薄膜を含み、かつ該薄膜中の希土類金属及びPの濃度が規定されたものである。ここで、母体中に希土類金属及びPを含有する薄膜を含むEL発光層とは、EL発光層が上記薄膜のみから形成されること、EL発光層が上記薄膜と他の薄膜を積層して形成されることなどを示す。また、本発明において、母体中の希土類金属の濃度は、希土類金属の原子数/母体中の総原子数により規定される。本発明の薄膜EL素子は、EL発光層が上述の薄膜を含むことにより、その輝度において安定性を示すものとなる。なお、その理由は明らかではないが、Eu以外の希土類金属は三価であり、このような希土類金属がアルカリ土類硫化物中に含有する際に生じるアルカリ土類金属欠損がPにより消滅し、またPは硫黄とイオン半径が比較的近いことにあると推測される。また、本発明の薄膜EL素子のEL発光層に含まれるPの濃度は、母体中に含有されるEu以外の希土類金属の合計の濃

度に対して1.5～3.0倍であることが更に好ましく、上記範囲の含有量とすることにより、得られる薄膜EL素子は更に高輝度、長寿命となる。

また、本発明の薄膜EL素子において、特にEL発光層が、CaSを母体とし、該母体中にCe及びPを含有する薄膜を含み、該薄膜中のCeの濃度が0.03～0.4at%、Pの濃度が上記Ceの濃度に対して1.3～4.0倍である薄膜EL素子は高い輝度の安定した緑色発光を呈し、EL発光層が、SrSを母体とし、該母体中にCe及びPを含有する薄膜を含み、該薄膜中のCeの濃度が0.03～0.4at%、Pの濃度が上記Ceの濃度に対して1.3～4.0倍である薄膜EL素子は高い輝度の安定した青色発光を呈する。更に、EL発光層が、SrSを母体とし、該母体中にCe、Eu及びPを含有する薄膜を含み、該薄膜中のCeの濃度が0.04～0.4at%、Euの濃度が0.01～0.03at%、Pの濃度が上記Ceの濃度に対して1.3～4.0倍である薄膜EL素子及びEL発光層が、SrSを母体

とし、該母体中にCe及びPを含有する薄膜とMnを含有するZnS薄膜を積層してなり、該積層を構成するSrSを母体とする薄膜中のCeの濃度が0.03～0.4at%、Pの濃度が上記Ceの濃度に対して1.3～4.0倍であり、上記ZnS薄膜中のMn濃度(Mn原子数/ZnS薄膜中の全原子数)が0.1～1.0at%である薄膜EL素子は高い輝度の安定した白色発光を呈するので、これにカラーフィルターを重ねることにより、多色表示の可能な薄膜EL素子を得ることができる。

本発明の薄膜EL素子の構造は上述したEL発光層及び該EL発光層に電圧を印加する手段を有していれば特に限定されず、第1図に示す構造のものなどが例示される。第1図において、EL発光層4には透明電極2及び背面電極6により電圧が印加される。また、本発明の薄膜EL素子における発光層の厚みは特に限定されないが、薄膜EL素子の駆動電圧、明るさなどを考慮して0.5～2.5 μ mとすることが好ましい。

本発明の薄膜EL素子のEL発光層は例えばスパッタリング法、蒸着法、CVD法、MOCVD法、ALE法等種々の薄膜形成技術により形成することができる。このうち、EL発光層を蒸着法により形成する場合、EL発光層の母体となる硫化物に希土類金属及びPを添加した蒸発源が用いられ、蒸発源へのPの添加は種々のリン酸塩、赤リン、リン化ストロンチウムなどのリン化合物の添加により行われるが、特に $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いることが好ましく、これによってEL発光層中のP濃度の調整が容易になる。

また、いずれの成膜法においても、成膜後に真空中、不活性ガス中あるいは硫化水素中で400～700℃の温度で熱処理をすることが好ましく、このことにより得られる薄膜EL素子の発光特性の安定化が促進される。

[実施例]

以下、本発明を実施例により示すが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

上に第二絶縁層5の形成をRFスパッタリング法により Si_3N_4 薄膜を厚み0.15 μm 、 SrTa_2O_6 薄膜を厚み0.05 μm 積層して行ない、更にこの上に背面電極6として金属Agを0.1 μm の厚みで透明電極と直交するように形成して薄膜EL素子を形成した。

次に得られた薄膜EL素子の特性試験を行なった。特性試験にあたり、薄膜EL素子には湿気防止対策として背面ガラスを取り付け、該背面ガラスと薄膜EL素子との空間部分に注入口からシリカゲルを含んだシリコンオイルを注入し、注入口の封止を行なった。また特性試験は、透明電極2と背面電極6との間に1kHz正弦波電圧を印加しながら輝度などを測定する方法で行ない、薄膜EL素子の寿命を測定するためのエージングは、駆動周波数5kHzで初期の発光開始電圧に対して50ボルト高い電圧を印加して行なった。なお、このエージングの条件は、通常の素子駆動条件に対して約100～200倍の加速である。

特性試験として、はじめに得られた薄膜EL素

(実施例1)

第1図に示す薄膜EL素子を次のとおり作製した。はじめに、ガラス基板1の上にフォトリソングにより透明電極2をストライプ状に形成し、この上に第一絶縁層3を形成した。第一絶縁層3は、厚さ0.03 μm の SiO_2 薄膜及び厚さ0.17 μm の Si_3N_4 薄膜をRFスパッタリング法により積層して形成した。次に第一絶縁層3上に厚さ約1.1 μm のEL発光層4を形成した。EL発光層4は、 SrS に0.08at%の Ce_2S_3 と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を混合して成型したペレットを蒸発原料とした電子ビーム蒸着法により形成し、蒸着条件は基板温度を650℃と一定にして、到達真空度を 3×10^{-6} Torr以下とし、蒸着中は 1×10^{-4} Torrの硫化水素を導入して雰囲気制御を行ない、堆積速度は5Å/秒とした。その結果、EL発光層中のCe濃度は0.09at%となった。なお、EL発光層中のP濃度は蒸発原料中の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の含有量を変化させることにより調整した。その後、EL発光層4の

子の発光開始電圧に対して60ボルト高い電圧での輝度(L_{60})の経時変化測定を行なった。また、経過時間においては薄膜EL素子のエージングを行なった。その測定結果を第2図に示す(初期輝度を1.0に規格化している)。測定の結果、Pを0.12at%以上含有するEL発光層を有する薄膜EL素子は300時間のエージング後でも初期の80%以上の輝度を保持し、特に0.23at%のPを含有したものについては1000時間エージング後でも初期の80%以上の輝度を保持していた。

第3図にエージング10時間後に対する300時間後の発光開始電圧の変化量を示す。0.10at%以上Pを含んだEL発光層を有する薄膜EL素子の発光開始電圧の変化量は10ボルト以内であり、特に0.17at%以上のPを含んだ試料において発光開始電圧の変化量は4ボルト以内となり良好であった。

第4図にEL発光層中のP濃度に対する色度座標の依存性を示す。P濃度の増加に伴い、色度座

は青色にシフトした。また、薄膜EL素子の輝度の絶対値は、第5図に示すように、初期ではPを含有しないEL発光層を有する薄膜EL素子が高く、24時間エージング以降はP濃度が0.1~0.2atm%含有するEL発光層を有する薄膜EL素子が最も高かった。

(実施例2)

実施例1と同様の方法で薄膜EL素子を作製した。ただし、EL発光層中のCe濃度を0.1~0.5atm%とし、CeとPの比が1~3になるようにして薄膜EL素子を幾種類か作製した。次に得られた薄膜EL素子の5KHz、300時間エージング後の L_{80} を測定した。その結果、P/Ceが1.3以上で300時間エージング後においても初期の80%以上の輝度を保持した。第6図に L_{80} のPとCeの比(P/Ce)に対する依存性を示す(初期輝度を1.0に規格化している)。

また、得られた薄膜EL素子の初期輝度の測定を行なった。第7図にP/Ceが2の場合のEL

の輝度は20%程度低下した。それに対して、熱処理を行った薄膜EL素子では、エージング31時間以降、発光開始電圧は少し上昇したが、輝度-電圧特性はほとんど平行移動した。そのため L_{80} は31時間から300時間まででほとんど変化はなく、一定電圧での輝度の変化でも10%以内であった。

(実施例4)

実施例1と同様の方法でEL素子を作製した。ただし、EL発光層4の母体をCaSとしてCe濃度が0.1atm%、P濃度が0atm%、0.2atm%となるようにして、EL発光層4を蒸着後、 5×10^{-6} Torrの真空中において600℃で1時間熱処理を行なった。得られた素子の5KHz、300時間エージング後での L_{80} は初期の L_{80} に対してP濃度が0atm%の場合20%であり、0.2atm%の場合95%であった。この素子は、高輝度な緑色発光を呈した。

発光層中のCe濃度に対する初期輝度の依存性を示す。初期輝度はEL発光層中のCe濃度が0.1~0.2atm%で最も高く、0.4atm%を超えた場合、その半分以下の値となった。

(実施例3)

実施例1と同様の方法でEL素子を作製した。ただし、EL発光層中のCe濃度を0.1atm%、P濃度を0.2atm%となるようにして、発光層4を蒸着した後、 5×10^{-6} Torrの真空中において600℃で1時間熱処理を行なって薄膜EL素子を作製した。また、比較のために熱処理を行わない薄膜EL素子も同時に作製した。

第8図にa)熱処理を行わなかった試料とb)熱処理を行った試料の輝度-電圧特性の経時変化を比較して示す。熱処理を行わなかった薄膜EL素子の場合、エージング31時間以降、発光開始電圧の上昇に伴い輝度-電圧特性の傾きが緩やかに減少し、そのため L_{80} の経時変化は、31時間から300時間まで約10%であるが一定電圧で

(実施例5)

実施例1と同様の方法でEL素子を作製した。ただし、SrSに添加する希土類金属をPrとし、Pr濃度が0.1atm%、P濃度が0atm%、0.2atm%となるようにして、EL発光層4を蒸着後、 5×10^{-6} Torrの真空中において600℃で1時間熱処理を行なった。この素子の初期の L_{80} はEL発光層中のP濃度が0atm%の場合も、0.2atm%の場合もほぼ同じ値であった。また、5KHz、300時間エージング後での L_{80} は初期の L_{80} に対してP濃度が0atm%の場合55%まで減少した。一方、P濃度が0.2atm%の場合、エージング後20時間まで輝度が急激に上昇し、 L_{80} は初期の L_{80} の150%となり、その後も緩やかに輝度が上昇し、300時間エージング後の L_{80} は初期の L_{80} の165%となった。また、発光開始電圧はP濃度に拘らず300時間エージング後において変化量は7ボルト以内であった。

以上の結果より、SrSを母体とし、該母体中にPr及びPを含有したEL発光層を有する薄膜

EL素子は、発光層中へのPの添加より、輝度が上昇し、エージングにより安定性が与えられることがわかる。なおこの素子は、高輝度な補色関係のスペクトルをもつ白色発光を呈した。

(実施例6)

実施例1と同様の方法で薄膜EL素子を作製した。ただし、SrSに添加する希土類金属をTbとしてTb濃度が1.0at%、P濃度が0at%、1.5at%、2.5at%となるようにして、EL発光層4を蒸着後、 5×10^{-6} Torrの真空中において600℃で1時間熱処理を行なった。この素子の5kHz、300時間エージング後での L_{60} は初期の L_{60} に対してP濃度が0at%の場合25%、1.5at%の場合83%、2.5at%の場合90%であった。この素子は、高輝度な緑色発光を示した。

(実施例7)

実施例1と同様の方法でEL素子を作製した。

μ m形成した後、この薄膜上にSrSを母体とし、該母体中にCe及びPを含有する薄膜を積層した。なお、SrSを母体とする薄膜は、基板温度を650℃として、 1×10^{-4} Torrの硫化水素雰囲気中で形成し、Ce濃度を0.1at%、P濃度を0at%、0.2at%となるように厚み1.0 μ m蒸着して形成し、その後 5×10^{-6} Torrの真空中において600℃で1時間熱処理を行なった。この素子の5kHz、300時間エージング後での L_{60} は初期の L_{60} に対してP濃度が0at%の場合50%、0.2at%の場合96%であった。この素子は初期において高輝度な450~650nmまでの幅広いスペクトルをもつ白色発光を呈した。

300時間エージング後で発光色はP濃度が0at%の場合、Ceを含有したSrS薄膜からの発光が非常に弱くなり、Mnを含有したZnS薄膜からの発光色である黄橙色となった。それに対してP濃度が0.2at%の場合300時間後においても発光色はほとんど変わらず、良好な白色発光を呈し、このEL素子と赤、緑、青のカラーフィ

ただし、SrSに添加する希土類金属をCe及びEuとして、Ce濃度が0.1at%、Eu濃度が0.02at%、P濃度が0at%、0.13at%、0.2at%となるようにし、EL発光層4を蒸着後、 5×10^{-6} Torrの真空中において600℃で1時間熱処理を行なった。この素子の5kHz、300時間エージング後での L_{60} は初期の L_{60} に対してP濃度が0at%の場合32%、0.13at%の場合82%、0.2at%の場合98%であった。この素子は、高輝度な450~700nmまでの幅広いスペクトルをもつ白色発光を示した。更にこの薄膜EL素子と赤、緑、青のカラーフィルターを組み合わせることにより、良好な赤、緑、青の発光が得られた。

(実施例8)

実施例1と同様の方法でEL素子を作製した。ただし、発光層4が2層構造になるように、最初に基板温度を230℃として電子ビーム共蒸着法によりMnを0.4at%含むZnS薄膜を0.5

ルターを組み合わせることにより、高輝度で良好な赤、緑、青の発光が得られた。

[発明の効果]

以上述べたように、本発明の薄膜EL素子は、多色表示に用いることのできるRGB発光あるいは白色発光を呈する希土類金属を含有するアルカリ土類金属硫化物をEL発光層とするものであり、その長時間の安定性を達成できたものである。従って、本発明の薄膜EL素子により、長時間信頼性のある多色発光EL素子が実現できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の薄膜EL素子の構造の一例を示す断面図である。

第2図は、実施例1において行なった本発明の薄膜EL素子の L_{60} の経時変化の測定の結果を示す図である。

第3図は、実施例1において行なった本発明の薄膜EL素子のエージング10時間後に対する

300時間後の発光開始電圧の変化量の測定の結果を示す図である。

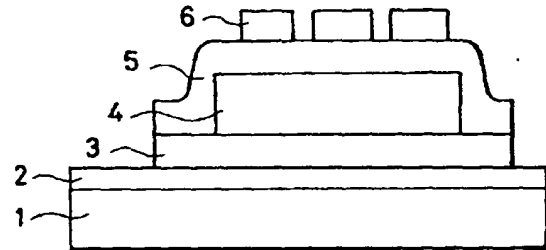
第4図は、実施例1において作製した本発明の薄膜EL素子の色度座標を示す図である。

第5図は、実施例1において行なった本発明の薄膜EL素子のエージング初期、24時間後および300時間後の輝度の測定の結果を示す図である。

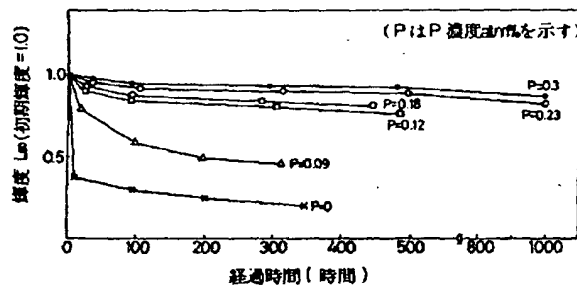
第6図は、実施例2において行なった本発明の薄膜EL素子の初期の L_{50} と300時間エージング後の L_{50} の測定の結果を示す図である。

第7図は、実施例2において行なった本発明の薄膜EL素子の初期輝度の測定の結果を示す図である。

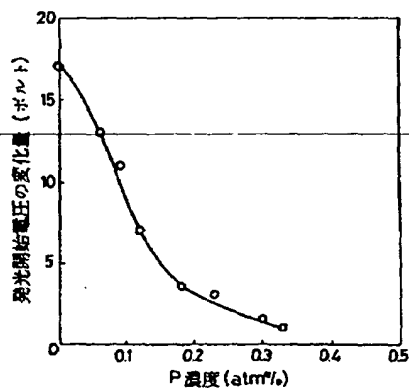
第8図は、実施例3において行なった本発明の薄膜EL素子の輝度-電圧特性の経時変化の測定の結果を示す図である。図中、a)はEL発光層の形成過程において熱処理を行わなかった素子の測定結果、b)は熱処理を行なった素子の測定結果を各々示す。



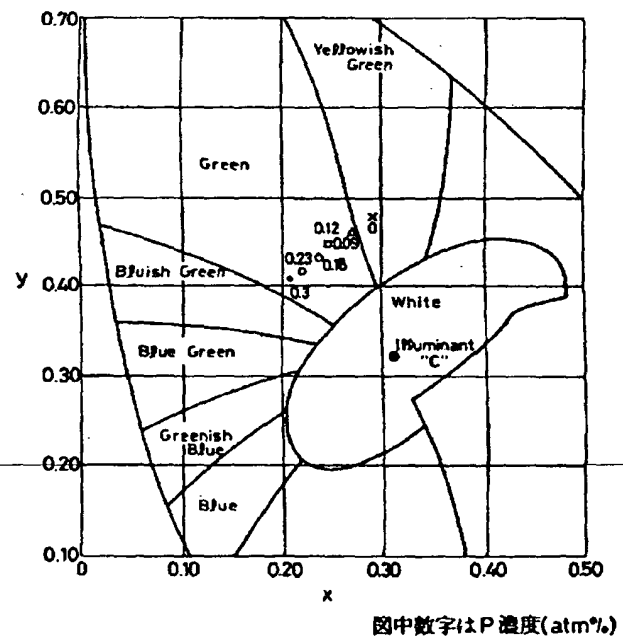
第2図



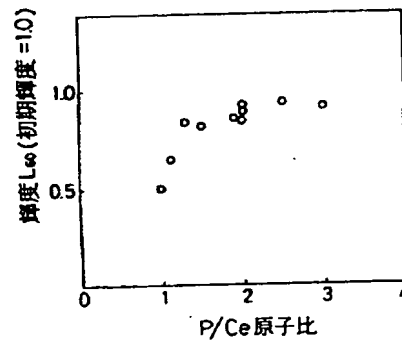
第3図



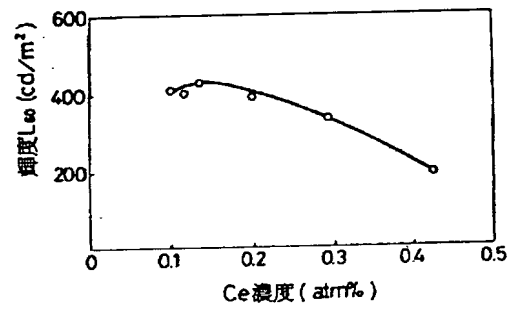
第4図



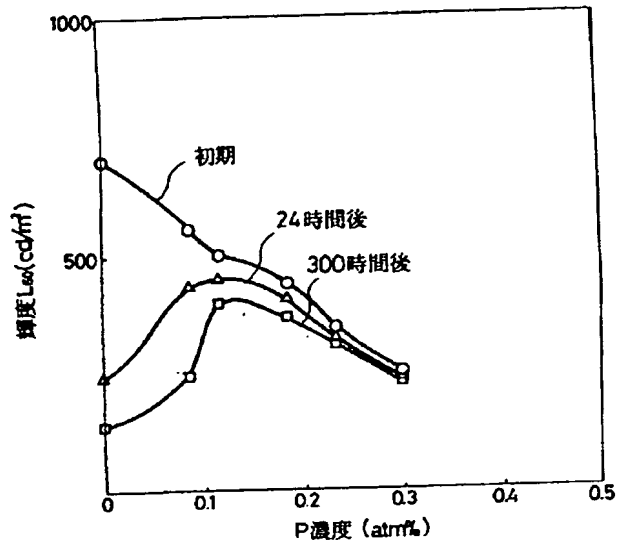
第 6 図



第 7 図



第 5 図



第 8 図

